

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(2,000円)

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

後記号なし

特 許 願 (4)



昭和48年11月21日

1. 発明の名称

テレフタル酸ジメチルの回収方法

2. 発明者

住所 山口県岩国市南岩国町8丁目16-10

氏名 齋藤 嘉孝

3. 特許出願人

郵便番号 536-0000

住所 大阪市北区堂島浜通2丁目8番地

名称 (516) 東洋紡績株式会社

代表者 河崎 邦夫

4. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 願 書 副 本	1 通

明 細 書

1. 発明の名称

テレフタル酸ジメチルの回収方法

2. 特許請求の範囲

ポリアルキレンテレフタレートまたは主としてアルキレンテレフタレート単位からなる共重合ポリエステルをグリコールとともに加熱することにより解重合し、次いでメタノールによりエステル交換してテレフタル酸ジメチルを回収する際に、該解重合および該エステル交換を鉛、亜鉛、マンガンより選ばれた金属の塩および塩基性物質の存在下に行うことを特徴とするテレフタル酸ジメチルの回収方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリアルキレンテレフタレート層の有効な利用方法に関する。さらに詳しくは本発明はポリアルキレンテレフタレート層を解重合してポリアルキレンテレフタレートの

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-82028

④3公開日 昭50.(1975) 7. 3

②1特願昭 48-131428

②2出願日 昭48.(1973) 11. 21

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号 6518 4A

6417 43

6417 43

6518 4A

⑤2日本分類

16 C61

16 C616

13P91

13P942

⑤1 Int. Cl²

C07C 67/82

C07C 67/0011

B01J 23/0611

B01J 23/3411

B01J 23/14

重合原料として有用なテレフタル酸ジメチルを回収する方法に関する。

テレフタル酸またはその誘導体とアルキレングリコールまたはアルキレンオキシドよりポリアルキレンテレフタレートの成形品、例えば繊維、フィルムなどを製造する工程において大量のポリアルキレンテレフタレートの層が発生する。このようなポリアルキレンテレフタレート層を有用な物質に変換することは経済的見地から極めて重要である。その方法のひとつとしてポリアルキレンテレフタレート層をグリコールで解重合し、次に解重合物をメタノールでエステル交換させてテレフタル酸ジメチルを回収する方法がある(特公昭36-9428号公報、特公昭43-2088号公報など)。

上記のテレフタル酸ジメチルの回収方法において解重合反応またはエステル交換反応について種々の方法が検討されてきた。しかしこの3つの単位操作における触媒については

1字訂正

今だに満足すべきものが見出されていない。

すなわちポリアルキレンテレフタレート層を常圧または加圧下にグリコールで解重合させる時の触媒としては一般にテレフタル酸またはその誘導体とアルキレングリコールとをエステル交換させる時の触媒或はエステル交換の生成物を重縮合してポリアルキレンテレフタレートを製造するのに用いられる重縮合触媒などがやはり有効とされている。このような触媒の例としてアルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、有機酸塩、アルコラートなど、鉛、亜鉛、マグネシウム、コバルト、ニッケル、カドミウム、マンガン、鉄、ジルコニウム、アンチモン、チタン、セリウムなどの金属の塩または酸化物が挙げられる。しかしこれらの触媒を用いてポリアルキレンテレフタレート層をグリコールにより解重合する際に、一般に触媒能力の大きい例えは鉛、亜鉛、マンガンなどの金属塩を用いれば解重合速度は高いがテレフタル酸、テレ

次いでメタノールでエステル交換することにより高収率で高純度のテレフタル酸ジメチルを回収する方法を鋭意検討した結果、本発明の方法を得るに至った。すなわち、本発明はポリアルキレンテレフタレートをグリコールとともに加熱することにより解重合し、次いでメタノールによりエステル交換してテレフタル酸ジメチルを回収するに際して、該解重合および該エステル交換を鉛、亜鉛、マンガンより選ばれた金属の塩および塩基性物質の存在下に行うことを特徴とするテレフタル酸ジメチルの回収方法で、従来方法より極めて秀れたものである。

本発明の方法において解重合およびエステル交換を行うのに用いられる鉛、亜鉛、マンガンより選ばれた金属の塩としては硫酸塩、塩酸塩、硝酸塩、リン酸塩などの無機酸の塩、炭酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩などの有機酸の塩が適当である。好ましい金属塩の例としては例えば酢酸鉛、酢酸亜鉛、酢酸マンガ

ン、硫酸モノメチルなどの多量の酸性物質が副生する。こうして得られた解重合物に酸性物質が多ければ次のメタノールでエステル交換してテレフタル酸ジメチルを製造する系が酸性になりエステル交換が満足に進行しなくなり、反応系を中和するのに多量のアルカリを用いる必要がある。解重合およびエステル交換に用いられたこれらの触媒は目的物質であるテレフタル酸ジメチルと反応してテレフタル酸のカルボキシル基が金属塩の形になり、最終的にテレフタル酸ジメチルを精製する際の残渣としてロスにつながり、テレフタル酸ジメチルの回収率が低下する。一方他の触媒を用いて解重合を行なった場合、特にアルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物を用いた場合には解重合速度は極めて小さく触媒としては不適格であつた。

本発明者らは上記の事情に鑑み、鉛、亜鉛、マンガンなどの金属塩を用いてポリアルキレンテレフタレート層をグリコールで解重合し、

ン、硫酸塩、硫酸亜鉛、硫酸マンガン、塩化亜鉛、塩化マンガンなどが挙げられる。本発明の方法において用いられる塩基性物質としては不揮発性のものが適当であり、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはその水素化物、酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸の塩、アルコラートなどから選ばれる。

本発明の方法において用いられる鉛、亜鉛、マンガンより選ばれた金属塩および塩基性物質の解重合およびエステル交換のための添加量は、前者の金属塩は後者の塩基性物質に対して1.0～25重量%であり、総量として解重合すべきポリアルキレンテレフタレートに対して0.2～5.0重量%である。鉛、亜鉛、マンガンより選ばれる金属塩の添加量はポリアルキレンテレフタレートに対して驚くべき程少量で解重合およびエステル交換の触媒としてその機能を発揮する。これらの金属化合物は一般に有害であり、反応操作に慎重な管理が必要とされ、さらに反応系より厳密に回

収する必要がある点で、本発明の方法において使用量の少なくなることは予期せぬ長所であつた。金属塩および塩基性物質の使用量が上述の値より小さくなることは本発明の目的を十分に達成できないし、逆に使用量が上述の値を超えれば反応終了後に反応系から高純度のテレフタル酸ジメチルを回収するのが困難であり、さらにこれらの金属化合物の反応後の処理が困難になる。

本発明の方法においてポリアルキレンテレフタレート、ジエチレングリコール、ペンタメチルグリコール、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。またこれらのグリコールが混合して用いられているものであつても良い。また本発明の方法においてテレフタル酸ジメチルの回収に供給されるポリアルキレンテレフタレートは繊維状、ストリング状、チップ状の形状のものが好ましい。

本発明の方法をさらに詳しく説明するために以下に実施例を示す。なお、実施例中部とあるのは重量部を表わす。

実施例 1

4メッシュ以下の粘度に粉碎した100部のポリエチレンテレフタレートと170部のエチレングリコールとともに連続冷却器を備えたガラス製の耐圧容器に供給し、次に規定量の触媒を添加した後、250℃、2.5 kg/cm²の圧力下に80分間反応させて内容物のポリエチレンテレフタレートをエチレングリコールに溶解させた。次に反応系を冷却しながら常圧

に昇し、400部のメタノールを反応系に供給し、常圧88℃で反応させながら予めエチレングリコールに溶解させた1モル濃度の水酸化ナトリウム溶液を10分ずつ15分間に滴下供給し、テレフタル酸ジメチルの結晶が析出した所で添加を中止し、さらに45分間反応を続けた。反応終了後内容物を冷却し、次に濾別により結晶を採取して単蒸留により精製して第1表に示す如き量のテレフタル酸ジメチルを得た。

本発明の方法によりテレフタル酸ジメチルを回収するポリエステルとしては、ポリエステルを構成するジカルボン酸成分の全量がテレフタル酸であることが好ましいが、前記のジカルボン酸成分の20モル%以下であれば、他の酸成分、例えばイソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族のジカルボン酸を含んでいても良い。またポリアルキレンテレフタレートを構成するグリコール成分としてはエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタ

第 1 表

実験 番号	解重合時の添加触媒		エステル交換時の 水酸化ナトリウム の添加量(部)	テレフタル酸ジメ チルの収率 (%)
	化合物名	量(部)		
1	—	—	4.60	87
2	炭酸カリウム	1.66	0.22	92
3	酢酸重鉛	1.60	3.00	90
4	酢酸カルシウム	3.00	0.40	93
5	酢酸カルシウム	1.60	0.62	96.5
6	酢酸重鉛	0.08	—	—
	炭酸カリウム	1.20	0.40	96
	酢酸重鉛	0.04	—	—

本発明の方法に相当する実験番号 8 および 9 においてはテレフタル酸ジメチルの収率がほぼ化学量論的な値に近い所にあり、混合触媒の効果の秀れていることが判る。

実施例 2

ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンイソフタレートの比率が 8 : 2 (重量比) である共重合体 100 部を解重合触媒として炭酸カリウム 1.20 部、酢酸亜鉛 0.04 部を用いて実施例 1 と同様にして解重合およびエステル交換を行つた。エステル交換の際に添加した水酸化ナトリウムは 0.50 部であり、テレフタル酸ジメチルの収量は 77 部であつた。すなわち、テレフタル酸ジメチルの収率は理論量の 96.2 % であつた。

特許出願人 東洋紡績株式会社

前記以外の発明者

住所 山口県岩国市南岩国町 5 丁目 52-6
氏名 久 米 復 義
住所 山口県岩国市湯町 10 の 7 の 204
氏名 黒 田 幸 隆